



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Gebrauchsmusteranmeldung

**Aktenzeichen:** 203 11 049.8

**Anmeldetag:** 17. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** Ferro Duo GmbH, Duisburg/DE

**Bezeichnung:** Hydraulisches Bindemittel

**IPC:** C 04 B 22/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Gebrauchsmusteranmeldung.

München, den 7. August 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Remus

ROLF BOCKERMANN  
DIPL.-ING.

DR. PETER KSOLL  
DR.-ING. DIPL.-ING.

JÖRG GRIEPENSTROH  
DIPL.-ING.

EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS  
ZUGELASSEN BEIM  
EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS  
MANDATAIRES AGRÉÉS EUROPEEN

17.07.2003 XK/ap.

Ihr Zeichen:  
Unser Zeichen: 11/40952-001

Ferro Duo GmbH

Vulkanstraße 54, 47053 Duisburg

### Hydraulisches Bindemittel

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem zur Chromatreduzierung Eisen-(II)-sulfat zugefügt ist.

Zement kommt in der Baustoffindustrie als feingemahlenes hydraulisches Bindemittel zur Herstellung von Beton, Mörtel, Betonsteinen und Fertigteilen zur Anwendung. Hierbei wird der Zement oft in Handarbeit verarbeitet. Dies ist insofern nachteilig, weil die üblichen Zemente aufgrund ihres Chromatgehalts als Allergieauslöser für Hautekzeme, der sogenannten Maurerkrätze, gelten.

Chromathaltiger Zement enthält bis zu 100 ppm Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate), von denen etwa 20 % löslich sind. Das lösliche Chromat ist die Ursache der allergischen Zementekzeme. Durch Einsatz chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen, beispielsweise Fliesenkleber oder Trockenmörtel, können diese Erkrankungen weitgehend elimi-

niert werden. Aus diesem Grund sollen zementhaltige Baustoffe, die von Hand verarbeitet werden, ausschließlich chromatarm hergestellt werden. Chromatarme Zemente enthalten weniger als 2 ppm wasserlösliches Chrom(VI) bezogen auf die Trockenmasse.

In diesem Zusammenhang ist es bekannt, den Chromatgehalt im Zement durch Zugabe eines Reduktionsmittels, nämlich Eisen-(II)-sulfat zu reduzieren. Hierzu wird dem Zement gemäß der DE 197 44 035 A1 trockenes granulatformiges Eisen-(II)-sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bei der Entnahme des Zements aus einem Großsilo zugegeben. Beim Anmachen der Mörtel- oder Betonmischung löst sich das granulatformige Eisen-(II)-sulfat im Anmachwasser auf und kommt beim Vermischen mit dem Chromat(VI) in Kontakt, wodurch dieses chemisch reduziert wird.

Auch in Manns, W.; Laskowski, Ch.: Eisen-(II)-sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung in BE-Z: Beton, H. 2/1999, S. 78-85 wird die Verwendung von trockenem pulverförmigem Eisen-(II)-sulfat zur Chromatreduzierung beschrieben.

Trockenes Eisen-(II)-sulfat verliert jedoch durch Oxidation mit Luftsauerstoff an Wirksamkeit. Aus diesem Grund wird das Eisen-(II)-sulfat dem Zement bei den bekannten Vorschlägen auch erst bei der Entnahmen aus dem Großsilo zugegeben, um so die Gefahr einer unerwünschten Reaktion des zugemischten granulatformigen Eisen-(II)-sulfats mit dem Zement zu verringern.

Im Umfang der DE 100 14 468 A1 ist es bekannt, bei der Herstellung eines Baustoffes aus Zement, Wasser und Zuschlagstoffen beim Anmischvorgang feuchtes Eisen-(II)-sulfat, sogenanntes Grünsalz, zuzufügen. Um das Handling des feuchten Grünsalzes zu verbessern, wird diesem ein Trockenmittel, z.B. gemahlener Kalkstein, zugegeben.

Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, vorteilhafte Alternativen von Trockenmitteln für kostengünstige hydraulische Bindemittel aufzuzeigen.

Vier eigenständige Lösungen dieser Aufgabe geben die Schutzansprüche 1 bis 4 an, deren technologischer Zusammenhang in der Nutzung feinkörniger bis pulverförmiger inerten Materialien mit großer Oberflächenstruktur als Trockenmittel zu sehen ist, die hygroskopische Eigenschaften aufweisen, also Feuchtigkeit aufnehmen und auch abgeben können.

In praktischen Versuchen hat sich herausgestellt, dass überraschenderweise Trockensand mit einer Körnung zwischen 0,1 mm und 0,4 mm sehr gute Eigenschaften als Trockenmittel in der Mischung mit feuchtem Grünsalz (Eisen-(II)-sulfat) besitzt (Schutzanspruch 1). Insbesondere ein Trockensand mit der Handelsbezeichnung SIPOR ist besonders effektiv auf Grund seiner Grobporigkeit und seiner großen inneren Oberfläche.

Nach Schutzanspruch 2 kommt als Trockenmittel ein Katalysatorstaub zum Einsatz. Hierbei handelt es sich insbesondere um Katalysatorstäuben aus Claus-Prozessen, also aus Entschwefelungsprozessen, insbesondere in Erdöl- und Erdgasraffinerien. Diese werden dem feuchten Grünsalz zugegeben. Auf diese Weise kann ein industrielles Abprodukt einer sinnvollen Weiterverarbeitung zugeführt werden. Auch Katalysatorstaub aus Claus-Prozessen zeichnet sich durch eine große innere Oberfläche und gutes Feuchtigkeitsadsorptionsvermögen aus.

Als ebenfalls sehr gutes Trockenmittel wird nach Schutzanspruch 3 ein Silicagel mit hohem Porenvolumen angesehen. Bei Silicagel, auch Kieselgel genannt, handelt es sich um eine festamorphe Kieselsäure, deren Einsatz als Adsorptionsmittel für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten grundsätzlich bekannt ist. Es lässt sich mit verschiedenen Porendurchmessern herstellen. Silicagele absorbieren Feuchtigkeit auf ihrer großen inneren Oberfläche, die bis zu 800 m<sup>2</sup>/g betragen kann. Silicagel kann bis zu 300 Wassermoleküle je Siliziumdioxidmolekül als Kristallwasser binden.

Silicagel wird synthetisch hergestellt als Kondensationsprodukt von Siliziumdioxid. Hierzu kann Natriumsilikat mit einer Mineralsäure, beispielsweise

Schwefelsäure, gemischt werden. Aus diesen beiden Stoffen wird ein Sol ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mal  $\text{H}_2\text{O}$ ) erzeugt, welches zu Gallerte erstarrt. Diese wird zerkleinert und gegebenenfalls noch nachbehandelt, um die unterschiedlichsten Eigenschaften wie Porenvolumen, Porendurchmesser und innere Oberfläche einzustellen.

Auch Tonerde, insbesondere aktive Tonerde, kann als Trockenmittel zum Einsatz gelangen, wie dies Schutzanspruch 4 vorsieht. Aktivierte Tonerde ist aktiviertes Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Es handelt sich um ein natürliches Tonmaterial (Bentonit) in bröseliger Form mit ähnlichen Adsorptionseigenschaften für Feuchtigkeit, wie Silicagel.

Durch die Mischung des feuchten Grünsalzes als Eisen-(II)-sulfat-Lieferant mit dem Trockenmittel erhält man ein rieselfähiges Produkt. Das Trockenmittel hat innerhalb der Mischung die Funktion der Trocknung und die eines Feuchtigkeitspuffers bzw. -regulators. Die Trocknungs- und Pufferwirkung des Trockenmittels gewährleistet eine optimale Einstellung der Mischung. Die Oxidation mit Luftsauerstoff wird vermieden, ebenso wie ein Verklumpen. Eine aufwendige Aufbereitung oder Trocknung des Grünsalzes vor dessen Verarbeitung ist nicht erforderlich. Die Feuchtigkeitsregulierung übernimmt das Trockenmittel.

Die Körnung der Mischung läßt eine Verarbeitung mit unterschiedlichsten Dosieraggregaten präzise und in exakt vorbestimmbaren Mengen zu. Auch bei der Verarbeitung, wie beispielsweise bei Verputzarbeiten, mit einem Baustoff unter Verwendung des erfindungsgemäß vorgesehenen Bindemittels erhält man einen sehr feinen, sehr gut verarbeitenden Baustoff.

Die Klassierung der Mischung auf die gewünschte Korngröße bzw. Feinheit erfolgt vorzugsweise in mechanischen Bearbeitungsvorrichtungen, vorzugsweise Mühlen, wie Kugelmühlen. Die so mit verhältnismäßig geringfügigem Aufwand aufbereitete Mischung aus Grünsalz und Trockenmittel kann dann problemlos dem Zement zugefügt werden.

Das hydraulische Bindemittel besteht aus Zement mit der Zugabe der Mischung aus Eisen-(II)-sulfat als Chromatreduzierer und einem der erfindungsgemäßen Trockenmittel. Zusätzlich kann ein den pH-Wert senkendes Säuerungsmittel zugefügt (Schutzanspruch 5) sein. Durch das Säuerungsmittel wird ein saures Milieu im Zement eingestellt. Hierdurch kann die Reaktionsfähigkeit des Eisen-(II)-sulfats und damit die Lagerungsbeständigkeit des Zements verlängert werden. Die Erfindung macht sich hierbei die Erkenntnis zu Eigen, dass der Zement als solcher basisch ist, wohingegen das Eisen-(II)-sulfat sauer ist. Mit zunehmender Lagerungsdauer findet eine Neutralisierung des Eisen-(II)-sulfats durch die basischen Komponenten, beispielsweise die Kalkkomponenten des Zements, statt. Dies wird durch die Zugabe des Säuerungsmittels reduziert. Auf diese Weise kann die Lagerungsbeständigkeit des hydraulischen Bindemittels deutlich erhöht werden. Praktische Versuche haben gezeigt, dass die Lagerungsbeständigkeit um mehr als das Doppelte gegenüber Zementen herkömmlicher Mischung erhöht werden konnte.

Da Eisen-(II)-sulfat von Natur aus schon Schwefelsäure enthält, kommt vorzugsweise Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zur Anwendung. Die Schwefelsäure wird in flüssiger Form mit dem feuchten Grünsalz gemischt. Anschließend wird die Mischung mit dem Trockenmittel so weit aufbereitet und eingestellt, dass es dem Zement zugegeben werden kann. Die Schwefelsäure kann auch in Form ihrer Salze der Sulfate zugegeben werden.

Grundsätzlich können aber auch andere Säuerungsmittel in flüssiger oder fester Form eingesetzt werden, beispielsweise Salzsäure. Geeignet sind alle Säuerungsmittel, die den pH-Wert des Eisen-(II)-sulfats absenken. Der pH-Wert der Mischung aus Eisen-(II)-sulfat und Säuerungsmittel sollte in der Praxis unterhalb von 4, vorzugsweise zwischen 2 und 3 liegen.

Grünsalz fällt als Abfall- oder Nebenprodukt bei verschiedenen industriellen Prozessen, beispielsweise der Titandioxidherstellung aus Titanerz an. Bei der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren wird das feingemahlene Tita-

nerz mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Das im Erz enthaltene Eisenoxid reagiert zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titansulfat. Die Abtrennung des Eisensulfats vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation. Aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit kristallisiert das Eisensulfat zu grünem Eisen-(II)-sulfat aus und kann abgetrennt werden. Dieses sogenannte Grünsalz ist mithin ein Abfallprodukt der Titandioxidherstellung. Es ist in der Konsistenz feucht, besitzt jedoch die gleichen chemischen Eigenschaften, insbesondere was die Chromat(VI)-Reduzierung anbelangt. Dabei ist Grünsalz wesentlich kostengünstiger.

Das Säuerungsmittel wird in einer Menge zwischen 0,5 Gew.% bis 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.% und 3 Gew.%, bezogen auf die Menge Eisen-(II)-sulfat zugefügt. Hierdurch kann zuverlässig das gewünschte saure Milieu des Bindemittels eingestellt werden.

Der Anteil an Trockenmittel liegt zweckmäßigerweise zwischen 5 Gew.% und 15 Gew.%, insbesondere bei ca. 10 Gew.% bezogen auf die Menge des Grünsalzes. Bei diesen Anteilen wird die Funktion des Trockenmittels als Feuchtigkeitspuffer bzw. regulator zuverlässig erreicht.

Die Trocknungs- und Pufferwirkung des Trockenmittels gewährleistet eine optimale Einstellung der Mischung. Die Oxidation mit Luftsauerstoff wird vermieden, ebenso wie ein Verklumpen. Eine aufwändige Aufbereitung oder Trocknung des Grünsalzes vor dessen Verarbeitung ist nicht erforderlich. Die Feuchtigkeitsregulierung übernimmt das Trockenmittel.

Die Mischung aus Grünsalz und Trockenmittel wird in einer Menge zwischen 0,01 Gew.% bis 5,0 Gew.% bezogen auf die Zementmenge zugegeben. Hierdurch kann eine wirksame Reduktion des Chromatgehalts bis unterhalb der als gesundheitsbedenklich angesehenen Grenzwerte bewirkt werden.

Zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften des unter Verwendung des erfindungsgemäß vorgesehenen hydraulischen Bindemittels hergestellten Baustoffes, beispielsweise des Festigkeits- oder Fließfähigkeitsverhaltens, kann die

Mischung aus Grünsalz und inertem Trägermaterial noch Zuschlagstoffe enthalten, beispielsweise Zink, Aluminium, Phosphor oder Titanoxid.

Zink beispielsweise dient als Festigkeitsförderer und kommt in einer Menge von < 10 Gew.-% zum Einsatz. Phosphor hat eine verzögernde Wirkung auf die Erstarrungszeit des Zements. Auch Phosphor wird in der Regel in Mengen < 10 % eingesetzt.

### Schutzansprüche

1. Hydraulisches Bindemittel mit Zement als Hauptbestandteil, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen-(II)-sulfat) und einem Trockenmittel zugefügt ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Trockenmittel ein Trockensand mit einer Körnung zwischen 0,1 mm und 0,4 mm ist.
2. Hydraulisches Bindemittel mit Zement als Hauptbestandteil, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen-(II)-sulfat) und einem Trockenmittel zugefügt ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Trockenmittel Katalysatorstaub ist.
3. Hydraulisches Bindemittel mit Zement als Hauptbestandteil, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen-(II)-sulfat) und einem Trockenmittel zugefügt ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Trockenmittel ein Silicagel ist.
4. Hydraulisches Bindemittel mit Zement als Hauptbestandteil, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen-(II)-sulfat) und einem Trockenmittel zugefügt ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Trockenmittel Tonerde ist.
5. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Mischung ein den pH-Wert senkendes Säuerungsmittel zugegeben ist.